



TITLE:

Studies on Assemblage-Directed Functions of Porous Coordination Polymers(Digest_要約)

AUTHOR(S):

Fukushima, Tomohiro

CITATION:

Fukushima, Tomohiro. Studies on Assemblage-Directed Functions of Porous Coordination Polymers. 京都大学, 2014, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2014-03-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k18235>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要旨は2014-06-24に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	福島 知宏
論文題目	集合系としての多孔性金属錯体の機能設計に関する研究		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、ドメイン・クラスターなどの集合系に基づく多孔性金属錯体の新奇機能性材料の展開を目標に研究した結果をまとめたものであり、序論および本論5章から構成される。第1章では柔軟な多孔性金属錯体の系統的合成とその吸着挙動の分光解析、第2、3章では多孔性金属錯体内部でのドメインの集合状態の制御とそれに伴う性質変換、第4、5章ではゲスト同位体の多孔性金属錯体への集合化による機能発現について述べている。</p> <p>序論では多孔性金属錯体の機能設計に関して、機能性分子を構成要素とする結晶工学について記述し、分子設計の多孔性錯体への応用について述べている。それらを踏まえて、集合系としての多孔性金属錯体の開発に関し、その構造の階層性と協同性に関し概略を記述している。従来の分子設計では得られない機能性材料開発のための基礎的・応用的展望について述べている。</p> <p>第一章では、相互嵌合錯体 $[M(R-ip)(bpy)]_n$ ($R-ip = 5-R-isophthalate$; $bpy = 4,4'-bipyridyl$) の系統的合成とゲート型吸着過程における過渡的な構造ドメインの振る舞いについて述べている。本研究では一連の相互嵌合錯体を系統的に合成し、構造化学の観点から、錯体の有する構造柔軟性への影響について検討を行った。また赤外分光法を用いその過渡的な吸着過程について検討したところ、気体様分子の表面吸着の後に、ホスト骨格の逐次的な構造変化、付随するゲスト分子の拡散現象を観測した。これにより多孔性金属錯体の吸着過程の時空間的ダイナミクスの階層性の重要性を提示した。</p> <p>第二章では、多孔性金属錯体の固溶体の合成と、吸着挙動の精密制御について述べている。本研究では、構造柔軟性の異なる相互嵌合錯体を基盤として、異なる配位子が一樣に分布した固溶体型錯体 $[Zn(NO_2-ip)_{1-x}(MeO-ip)_x(bpy)]_n$ ($NO_2-ip = 5-nitroisophthalate$; $MeO-ip = 5-methoxyisophthalate$) を合成し、単結晶ならびに粉末X線構造解析によりその構造を解析した。固溶体型錯体は水や二酸化炭素に代表される様々な気体種に対して吸着挙動が精密に制御可能であることが明らかとなった。またゲート型吸着の精密制御により二酸化炭素/メタン混合系からの二酸化炭素の高選択的吸着を可能であることを示し、吸着分離材の設計指針を提示した。</p> <p>第三章では、多孔性金属錯体におけるドメインの集合状態の合理的合成戦略と、ドメインの集合状態に依存した非線形的吸着特性について述べている。本研究では、混合金属イオン系の相互嵌合錯体を用い、錯体前駆対の反応性の違いを</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	福島 知宏
<p>利用する結晶化速度の違いを利用することによる固溶体型錯体、相分離型錯体の合理的合成を検討している。固溶体型錯体においては親錯体の中間的な特性を示したのに対し、相分離型錯体では親錯体の中間をとらない非線形的な吸着挙動を明らかとなった。これは単一相の錯体ではなしえない非線形機能の創出が可能であることを明示している。</p> <p>第四章では、多孔性金属錯体を用いた同位体の情報伝達系の構築について述べている。本研究では、相互嵌合錯体$[\text{Cd}(\text{ip})(\text{bpy})]_n$の空隙がホスト骨格のイソフタル酸により構成されていることを利用し、π-カラムナー状構造の電子状態の違いを通じた情報伝達系の構築手法を提示している。ベンゼン同位体(C_6H_6、C_6D_6)における吸着構造のわずかな違いが、幾何学的同位体効果により誘起されていることを実証し、ホスト-ゲスト間における交互積層構造を通じて相互作用することにより、その吸着状態において異なる電子状態をとることが可能であることを提示した。</p> <p>第五章では、多孔性金属錯体への適合的クラスター現象を基盤とする同位体の認識機構に関して述べている。本研究では、ゲスト分子として水同位体、ホスト骨格に構造柔軟性を有する相互嵌合錯体$[\text{Zn}(\text{NO}_2\text{-ip})(\text{bpy})]_n$を用いることにより、水素結合の量子効果を熱的・双安定なクラスター形成の摂動として用いることで、D_2Oの選択的吸着を実証した。柔軟性錯体内部の特殊な空間ではH_2O、H_2^{18}Oは五量体、D_2Oは四量体を形成していることがわかった。水同位体の適合的クラスター現象を利用することにより、従来では不可能とされてきた同位体の認識に成功した。</p>			